

PAT-NO: JP359152244A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 59152244 A

TITLE: PREPARATION OF COLORED PLATE GLASS HAVING OPAQUE COVER

PUBN-DATE: August 30, 1984

INVENTOR-INFORMATION:
NAME
MOTOMURA, MAKOTO
HIRASE, TAKAHIRO

ASSIGNEE-INFORMATION:
NAME COUNTRY
ASAHI GLASS CO LTD N/A

APPL-NO: JP58023736

APPL-DATE: February 17, 1983

INT-CL (IPC): C03C021/00, C03C017/04

US-CL-CURRENT: 65/30.13, 65/60.2

ABSTRACT:

PURPOSE: To prepare colored plate glass having partially opaque cover, by applying a metal salt-containing staining agent to plate glass to form an ion exchange colored part, baking frit glass on it to form a linear or dotted opaque cover.

CONSTITUTION: A staining agent containing a metal salt such as silver salt, etc. is applied to the surface of the top side of flat plate glass which is cut into a given shape and washed, heat-treated in an oxidizing atmosphere at about 500°C and allowed to stand to be cooled. The alkali ion in the surface layer of the plate glass is subjected to ion exchange with the metal ion, the metal ion is introduced to the surface layer of the plate glass, reduced and colored to form the ion exchange colored part 3. The staining agent residue is washed with water and removed, electrically-conductive silver frit paste is printed on the plate glass, which is heated at about 700°C, the electrically-conductive wire 2B for antenna wire and the electrically heating wire 2A for defrosting are baked on the plate glass, which is cooled by air and

10

stain
put on
plate before
heated

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—152244

⑪ Int. Cl.³
C 03 C 21/00
17/04

識別記号
1 0 2

庁内整理番号
8017—4G
8017—4G

⑬ 公開 昭和59年(1984) 8 月30日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 不透明被覆付き着色ガラス板の製法

⑯ 発明者 平瀬隆弘

横浜市鶴見区諏訪坂 1—9

⑰ 特 願 昭58—23736

⑱ 出 願 人 旭硝子株式会社

⑲ 出 願 昭58(1983) 2 月17日

東京都千代田区丸の内 2 丁目 1

⑳ 発 明 者 本村誠

番 2 号

横浜市鶴見区下末吉 6—11—13

㉑ 代 理 人 弁理士 元橋賢治 外 1 名

明 細 書

1. 発明の名称 不透明被覆付き着色ガラス板の製法

2. 特許請求の範囲

(1) ガラス板面の所望の部分に、銀塩、銅塩等の金属塩を少くとも一種含むステイニング剤を塗布して加熱し、ガラス板表面層中のアルカリイオンと前記金属塩の金属イオンとをイオン交換せしめてガラス板表面層中に上記金属イオンを導入し、前記金属イオンを還元発色せしめたイオン交換着色部分を形成し、次いで前記ステイニング剤の残渣を除去した後、上記イオン交換着色部分の少くとも一部分を含むガラス板面にフリットペーストを所定パターン線、点状等に印刷して不透明被覆を形成し、加熱して上記不透明被覆を焼付けることを特徴とするガラス板面にイオン交換着色部分と不透明被覆とが少くとも一部分において重なって形成されている不透明被覆付き着色ガラス板の製法。

(1)

(2) フリットペーストがガラスフリットと導電性金属粉末とを含む導電性フリットペーストであることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載の不透明被覆付き着色ガラス板の製法。

(3) フリットペーストがガラスフリットと着色顔料とを含む着色フリットペーストであることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載の不透明被覆付き着色ガラス板の製法。

(4) イオン交換着色部分がガラス板に部分的に形成されていることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載の不透明被覆付き着色ガラス板の製法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ガラス板面にイオン交換着色部分とガラスフリットペーストを焼付けてなる線状ないし点状の不透明被覆とが少くとも一部分において重なって形成されている部分的に不透明被覆付き着色ガラス板の製法に関するものである。

例えば、自動車のリヤ窓ガラス板において

(2)

は、この窓ガラス板の上方より入射する太陽光による眩しさ、曇さを防ぐために窓ガラスの上縁部に帯状の熱線反射着色透明金属酸化物被膜をコーティングしたり、着色透明プラスチックフィルムを貼り付けたり、有機着色透明性塗料をコーティングしたり、不透明着色被膜をコーティングしたりしたシェード・バンド付ガラス板が使用ないし提案されている。しかしながら、このタイプのシェードバンド付ガラス板のうち、熱線反射着色透明金属酸化物被膜をコーティングしたものは、可視光反射率が高いため鏡の様になり周囲に対しギラギラを与え好ましくなく、又着色透明プラスチックを貼り付けたり、有機着色透明性塗料をコーティングしたものは、耐久性に劣り好ましくなく、又不透明着色被膜をコーティングしたものは、透視性が損なわれ好ましくない。これら方法に代るものとして、ガラス板面に、銀塩、銅塩などの金属塩を含むステイニング剤を塗布し、加熱してステイニング剤中の金属塩の金属イオンをガラス板表面層中

(3)

本発明は、上記した様な耐久性にも外観にも優れたイオン交換着色法による着色部分と、導電線条や線条ないし点状の着色被覆等の不透明着色被覆とが少なくとも一部において重なりあつて形成された各種機能を併せ持つ新規な着色ガラス板を線条ないし点状の不透明被覆の剝離、不均一着色等が起ることなく、かつ優れた耐久性の不透明被覆と導電線条とを持つて能率よく円滑に生産することができる方法を提供することを目的として検討の結果発明されたものであり、その要旨はガラス板面の所望の部分に、銀塩、銅塩等の金属塩を少なくとも一種含むステイニング剤を塗布して加熱し、ガラス板表面層中のアルカリイオンと前記金属塩の金属イオンとをイオン交換せしめてガラス板表面層中に上記金属イオンを導入し、前記金属イオンを還元発色せしめたイオン交換着色部分を形成し、次いで前記ステイニング剤の残渣を除去した後、上記イオン交換着色部分の少なくとも一部分を含むガラス板面にフリットペーストを所定パターン

(5)

のアルカリイオン(例えばNaイオン)とイオン交換してガラス板表面層中に導入して発色させるイオン交換着色法を利用して製造されたシェード・バンド付ガラス板は、かかる着色部分が透明性であり、可視光反射率が低いため周囲に対しギラ・ギラを与えることがなく、又耐久性も高いため自動車等用の不透明被覆着色ガラス板としては最適である。

一方、自動車のリヤ窓ガラス板等においては、ガラス板面に結露により生じた曇りを除去するために、通電加熱用の導電線条をプリントしたり、ラジオ電波を受信するために、アンテナ線用の導電線条をプリントしたり、あるいはガラス板の装飾用、あるいは遮光用に線条ないし点状の着色被覆をプリントしたりすることがしばしば行なわれる。かかる導電線条や着色被覆等の不透明着色被覆は、例えば導電性フリットペーストや着色フリットペースト等のフリットペーストを所定のパターンに印刷し、加熱して焼付けて得られる。

(4)

の線条点状等に印刷して不透明被覆を形成し、加熱して上記不透明被覆を焼付けることを特徴とするガラス板面にイオン交換着色部分と不透明被覆とが少なくとも一部分において重なつて形成されている部分的に不透明被覆を有する着色ガラス板の製法に関するものである。

第1図及び第2図に本発明の方法によつて製造された導電線系付部分着色自動車リアガラスの実施例を示す。図面において、1はリアガラス板全体を示し、2Aはデフロッガー(曇り取り)、用の通電加熱する導電線条からなる不透明被覆を示し、2Bはラジオ電波を受信するためのアンテナ線用の導電線条からなる不透明被覆を示し、3はイオン交換着色部分(一点鎖線の斜線部分)を示す。本発明の方法は第1図及び第2図に示す如きイオン交換着色部分3に少なくとも一部重なつて不透明被覆2A又2Bを形成した不透明被覆付着色ガラス板の製造法に係るものである。

本発明の方法においては、先ず、所望の形状

(6)

に切断された平板状のガラス板面の所望の着色部分に、銀塩、銅塩等の金属塩を少くとも一種含むペースト状のステイニング剤を塗布して加熱し、ガラス板表面層中のアルカリイオン（例えばNa⁺イオン）と前記金属塩の金属イオンとをイオン交換せしめてガラス板表面層中に上記金属イオンを導入し、前記金属イオンを還元発色せしめたイオン交換着色部分を形成する。

かかるステイニング剤としては、銀塩（例えば、硫酸銀、硫化銀や塩化銅等）、銅塩（例えば、硫酸銅、硫化銅、塩化銅等）等のガラス中のアルカリイオンとイオン交換してガラス中に導入され、ガラス中で還元発色する金属の塩の少くとも一種と、骨材粉末（例えば、カオリン、ベントナイト、珪砂、珪藻土等）と、分散剤（例えば、スクリーンオイル水等）と、必要に応じて増色剤やその他各種添加成分とを混合してペースト状となしてガラス板面上に塗布することができる様にした各種ステイニング剤の中から、得ようとする色調、加熱温度、焼成雰囲気

(7)

色処理後、そのガラス板面に導電線条、着色線条、着色点状等の不透明被覆が形成される様にフリットペーストをプリントするので、かかるフリットペーストのプリントが容易に、かつ精度よくできる様にイオン交換着色処理後もガラス板が平板状であるのが好ましい。従つて、加熱温度の上限はガラス板を平板状のままに保持できる温度、即ち軟化して彎曲しない温度が好ましい。普通のソーダ・ライムガラス板の場合には、加熱温度の上限は600℃程度が好ましい。なお、加熱温度の下限は、イオン交換着色が効果的に行なわれはじめる温度が選ばれる。この様に本発明においては、イオン交換着色処理の温度域が250℃～600℃程度であるので、かかる処理温度でよりイオン交換着色反応が進むステイニング剤を各種ステイニング剤の中から選ぶのが特に最適である。

次に、イオン交換着色処理の終つたガラス板を試き取り、水洗等の除去手段により付着しているステイニング剤の残渣を除去する。一般に、

(9)

気、ガラス板の組成等に応じて最適のものが選ばれる。

かかるステイニング剤をガラス板面上の所望の着色部分に塗布する場合には、平板状のガラス板を使用するのがその操作上好ましい。そしてこのガラス板面上にスクリーン印刷法、スプレー法、はけ塗り法などの塗布手段により0.01μm～20μm程度の膜厚に塗布する。ガラス板面にステイニング剤を塗布する前に、ガラス板表面へのNa⁺の動きを促すためにガラス板を予備加熱しておくことも効果的である。

ガラス板表面にステイニング剤を塗布したならば、室温乾燥もしくは100℃～250℃で加熱乾燥し、次いで250℃～600℃程度の温度で、例えば3分～1時間程度加熱処理してステイニング剤を仮焼成ないし焼成してイオン交換反応を行なわしめてイオン交換着色する。加熱処理する雰囲気は中性ないし酸化性雰囲気が好ましい。

本発明においては、ガラス板をイオン交換着

(8)

ガラス板に付着しているステイニング剤（焼滓）は水洗により容易に除去される。

次いで、イオン交換着色部分の少くとも一部分を含むガラス板面に所定パターンの不透明被覆を形成するためにフリットペーストをプリントし、40℃～150℃程度において予備乾燥し、次いで600℃～750℃程度でかかるプリントされたフリットペーストをガラス板面に焼付けて不透明被覆を形成する。かかるプリントされたフリットペーストの焼付け時に必要ならば曲げ加工、強化加工、あるいは曲げ強化加工を施したりすることもできる。

上記した不透明被覆とは、ガラス板面に所定パターンの線条ないし、点状にフリットペーストをプリントし焼付けて形成された不透明被覆を意味する。かかる不透明被覆としては、例えばガラス板面に結露により生じた曇りを除去するために、ガラス板面に銀等の導電性金属の粉末と、低融点ガラスフリット（例えばPbO - B₂O₃系、PbO - B₂O₃ - ZnO系、PbO - B₂O₃ -

(10)

B₂O₃系など)と有機溶媒、増粘剤、その他所定の添加成分とを加えて混練して得られた導電性フリットペーストを例えば第1, 2図の2Aの様に細い線条にプリントし焼付けて得られた曇り除去用通電加熱導電線条、あるいは、ラジオ電波、テレビ電波などを受信するために、ガラス板面に同上の導電フリットペーストを例えば第1図の2Bの様に細長い線条にプリントし、焼付けて得られたアンテナ線用の導電線条、あるいは装飾のためあるいは遮光のため、あるいは表示のために、ガラス板面に所望の着色顔料と、上記した様な低融点ガラスフリットと、有機溶媒、増粘剤、その他所定の添加成分とを加えて混練して得られた着色フリットペーストを適宜のパターンの線条にあるいは点状にあるいはこれらの組合わせて、あるいはこれらと類似のパターンの模様プリントし、焼付けて得られた着色被覆などが挙げられる。

勿論、ガラス板のイオン交換着色部分以外の箇所、不透明被覆を形成しても差支えない。

03

で乾燥し、その後上記ガラス板を700℃に加熱して上記の様にプリントされたアンテナ線用導電線条2Bと曇り除去用通電加熱導電線条2Aとをガラス板面に焼付け、次いで風冷して強化加工を施した。

この様にして製造されたガラス板のイオン交換着色部分はアンバー色を呈し、そのイオン交換着色表面は肌荒れがなかつた。又イオン交換着色部分の表面に重なって形成されたアンテナ線用導電線条2Bも剝離することなく、又その耐摩耗性も実用上充分であつた。

なお、本発明は、ガラス板面にステイニング剤を塗布してイオン交換着色を施した後、ステイニング剤の残渣を除去し、次いでそのイオン交換着色部分を少くとも一部覆つてフリットペーストをプリントして不透明被覆を施す方法であるが、これに対し先にガラス板面にフリットペーストをプリントして不透明被覆を施した後、イオン交換着色を施すと、不透明被覆のプリントされた部分がイオン交換着色されないま

03

以下に、本発明の実施例について説明する。

実施例

第1図の様な形状に切断され洗滌された平板状のガラス板の上辺部の表面に下記組成からなるステイニング剤をスクリーン印刷法により50μ厚にプリントし、100℃で予備乾燥し、500℃で10分間酸化性雰囲気中で加熱処理した後放冷した。

Ag ₂ SO ₄	1 重量部
Na ₂ SO ₄	1 "
K ₂ SO ₄	4 "
ZnSO ₄	5 "
カオリン(粒度325メッシュ)	3 "
水	8 "

次いで、ガラス板を水洗し、ステイニング剤の残滓を除去した後、この平板状のままのガラス板平面上に第1図の様なアンテナ線用導電線条2B及び曇り除去用通電加熱導電線条のパターンとなる様に導電性銀フリットペーストをスクリーン印刷法によりプリントし、次いで100

04

となり、不透明被覆のプリントされた面と反対面からガラス板を見た場合に不均一な着色となり、外観上好ましくない。

本発明の方法は以上の如く構成されているので、イオン交換着色部分と不透明被覆とが少くとも一部分において重なって形成されている部分的に不透明被覆が施こされている着色ガラス板を能率よく円滑に製造することができ、不均一な着色、不透明被覆の剝離等が起らない。

4. 図面の簡単な説明

第1図及び第2図は本発明の方法により製造された自動車リアガラスのそれぞれ異なる実施例の平面図である。

1・・・リアガラス、2A・・・デフォッガー用通電線条、2B・・・アンテナ用通電線条、3・・・イオン交換着色部分。

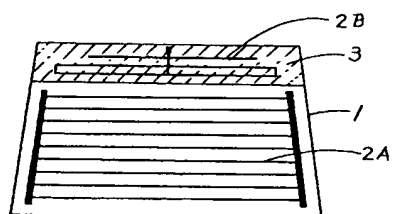
代理人

元 倫 資 治 外 1 号



04

才 1 図



才 2 図

